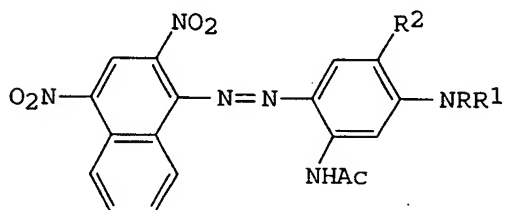




L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 1977:586066 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 87:186066
TITLE: Monoazo dyes for polyester fibers
INVENTOR(S): Imahori, Seiichi; Murata, Yukichi; Abe, Katsumi;
Suzuki, Sumio
PATENT ASSIGNEE(S): Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 52091031	A2	19770801	JP 1976-7761	19760127 <--
JP 57000340	B4	19820106		
PRIORITY APPLN. INFO.: GI			JP 1976-7761	A 19760127



I

AB I (R = H, Et, CH₂CH₂OMe; R₁ = Et, CH₂CH₂OMe, tetrahydrofurfuryl; R₂ = H, OMe) were prepared and used to dye polyester fibers in fast deep blue shades. For example, 2,4-dinitro-1-naphthylamine [13029-24-8] was diazotized and coupled with 3-(acetylamino)-N,N-diethylaniline [6375-46-8] to give I (R = R₁ = Et, R₂ = H) [63283-52-3]; also prepared were I (R = R₁ = CH₂CH₂OMe, R₂ = H) [64528-87-6] and I (R = H, R₁ = tetrahydrofurfuryl, R₂ = OMe) [64528-88-7].

PCT US/04/37982

(4)

English abstract
Large

JP 52-91031

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52-91031

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 ⑦国内整理番号 ⑧公開 昭和52年(1977)8月1日
C 09 B 29/08 23 D 3 7142-47
D 06 P 1/18 48 B 112 7142-47 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

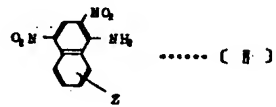
④モノアゾ染料の製造方法

②特 願 昭51-7761
②出 願 昭51(1976)1月27日
②発 明 者 今堀精一
川崎市千代ヶ丘7丁目11番14号
同 村田勇吉
横浜市緑区つつじが丘5番地6

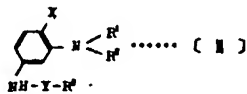
②発 明 者 阿部克巳
横浜市緑区つつじが丘5番地1
同 鈴木澄雄
横浜市緑区田奈町23番地の4
②出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号
②代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称
モノアゾ染料の製造方法
2 特許請求の範囲
一般式〔Ⅰ〕

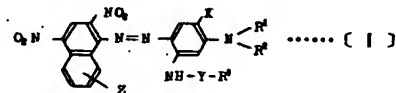


(式中、Zは水素原子、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。)で表わされるヌージニトロ-1-ナフテルアミン類をジアゾ化して、一般式〔Ⅰ〕



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または低級アル

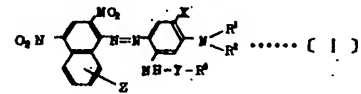
コキシアルコキシ基を；Yは連結基-CO-、-COO-、-CONH-または-SO2-を；R¹、R²はそれぞれ独立に、水素原子、置換または非置換の低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基を；R³は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子で置換された低級アルキル基、またはアリール基を示す。)で表わされる芳香族アミン類とカップリングさせることを特徴とする一般式〔Ⅰ〕



(式中X、Y、Z、R¹、R²及びR³は前記一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕における同一の意味を有する。)で表わされるモノアゾ染料の製造方法。

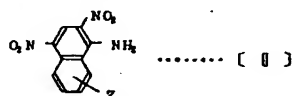
3 発明の詳細な説明

本発明は、モノアゾ染料の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は次の一般式〔Ⅰ〕



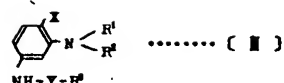
(式中、Zは水素原子、ハロゲン原子またはニトロ基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級アルコキシアルコキシ基を；Yは連結基-CO-、-COO-、-CONH-または-SO₂-を；R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、置換または非置換の低級アルキル基、アラルキル基またはアリル基を；R³は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子置換低級アルキル基またはアリール基を示す。) 3等
で表わされるモノアゾ染料を工業的有利に製造することを目的とするものである。

しかして、この目的は本発明の方法に従つて次の一般式〔Ⅱ〕



(式中、Zは前示一般式〔Ⅰ〕におけると同一の意義を有する。) で表わされるメージヒドロノナフテルアミン類をジアゾ化して一般

式〔Ⅲ〕



(式中、X、Y、R¹、R²、R³は前示一般式〔Ⅰ〕におけると同一の意義を有する。) で表わされる芳香族アミン類とカップリングさせることによつて達成される。

本発明を更に詳細に説明する。

本発明の前示一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物は、具体的に、例えば以下のように製造される。即ち、前示一般式〔Ⅰ〕のメージニトロノナフテルアミン類を、硫酸、塩酸のような鉱酸類あるいは酢酸、プロピオン酸のような有機酸類に溶解又は懸濁した後、冷時にこれに亜硝酸ソーダ水溶液もしくはニトロシル硫酸を作用させてジアゾ化する。一方前示一般式〔Ⅱ〕で表わされる芳香族アミン類を、硫酸、塩酸のような鉱酸類、酢酸、プロピオン酸のような有機酸類あるいはメタノール、イソプロパノール

等の有機溶媒に溶解させ、これと上記のジアゾ化液とを比較的冷時において混合、反応させることによりカップリングさせる。

本発明において、一般式〔Ⅱ〕で表わされる化合物(以下「ジアゾ成分」と略称する。)としてはメージニトロノナフテルアミンおよびこれに塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、あるいはニトロ基を導入したものが挙げられる。

一般式〔Ⅲ〕で表わされる芳香族アミン類(以下「カップリング成分」と略称する。)において、Xは、塩素、臭素原子のようなハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のような低級アルコキシ基；β-メトキシエトキシ基、β-エトキシエトキシ基、β-プロポキシエトキシ基、β-ブトキシエトキシ基、γ-メトキシプロポキシ基、γ-メトキシブトキシ基のような低級アルコキシアルコキシ基を示す。R¹、






R²は、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような非置換低級アルキル基；例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、フリル基、フルフリルオキシ基、フルフリルオキシカルボニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフルフリルオキシ基、テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル基、モルホリノ基、カルバモイル基、γ-アルキル置換カルバモイル基等で置換された置換低級アルキル基；ベンジル基、β-フェニルエチル基のようなアラルキル基；アリル基を示す。これらR¹、R²で表わされる置換基のうち置換低級アルキル基としては具体的に以下のも等が挙げられる。β-ヒドロキシエチル基、β-ヒドロキシプロピル基、β,γ-ジヒドロキシプロピル基、α-ヒドロキシメチル-β-ヒドロキシエチル基、γ-ヒドロキシブチル基、β-(β-ヒドロキシエトキシ)エチル基、メ









トキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、 β -メトキシエトキシメチル基、 β -エトキシエトキシエチル基、 β -ブトキシエトキシプロピル基、フルフリルオキシエチル基、テトラヒドロフルフリルオキシブチル基、アセトキシメチル基、プロピオニルオキシエチル基、ベンゾイルオキシプロピル基、メトキシカルボニルオキシメチル基、エトキシカルボニルオキシメチル基、ブトキシカルボニルオキシブチル基、 β -シアノエチル基、 β -クロロエチル基、 β -プロモエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、 β -メトキシカルボニルエチル基、 β -エトキシカルボニルエチル基、 β -プロポキシカルボニルエチル基、 β -ブトキシカルボニルエチル基、 β -(β -メトキシエトキシカルボニル)エチル基、 β -(β -エトキシエトキシカルボニル)エチル基、 β -フルフリルオキシカルボニルエチル基、 β -テトラヒドロフルフリルオ






キシカルボニルエチル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、モルホリノエチル基、 β -カルバモイルエチル基、 β -(N -メチルカルバモイル)エチル基、 β -(N -エチルカルバモイル)エチル基、 β -(N,N -ジメチルカルバモイル)エチル基、 β -(N,N -ジエチルカルバモイル)エチル基。

R²で表わされる低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが；ハロゲン原子置換アルキル基としてはクロロメチル基、プロモメチル基などが；アリール基としては非置換のフェニル基の他に例えばメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子、臭素原子などで置換されたフェニル基などがあげられる。

上記カップリング成分の具体例としては次の表-1に示す化合物があげられる。

一般式				
No	R ¹		R ²	
	X	Y	X	Y
1-1	-H	-CO-	-CH ₃	-CH ₃
1-2	"	"	-(n-C ₄ H ₉)	"
1-3	"	"	-(n-C ₆ H ₅)	"
1-4	"	"	-CH ₂ - 	"
1-5	"	"	-CH ₂ - 	"
1-6	"	"	-CH ₂ - 	"
1-7	-OCH ₃	"	-CH ₂ - 	"
1-8	"	"	-CH ₂ - 	"

No	R ¹		R ²	
	X	Y	X	Y
1-9	-OCH ₃	-CO-	-CH ₃	-CH ₃
1-10	-H	"	-CH ₂ - 	"
1-11	"	"	-CH ₂ - 	"
1-12	"	"	-CH ₂ - 	"
1-13	"	"	-CH ₂ - 	"
1-14	"	"	-CH ₂ - 	"
1-15	-OCH ₃	"	-CH ₂ - 	"
1-16	"	"	-CH ₂ - 	"
1-17	"	"	-CH ₂ - 	"

No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³
/-76	-H	-CO-	-OEt		
/-77					
/-78					
/-79		-COO-			-OEt
/-80		-CONH-			-OEt
/-81					
/-82		-SO ₂ -			
/-83		-OO-			-OEt
/-84			-CH ₂ CH ₂ COOEt		-CH ₂ CH ₂ COOEt

No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³
/-45	-H	-CO-	-OEt		-OEt
/-46	-OEt				-CH ₂ COOEt
/-47	-Et				-OEt
/-48	-OEt				-OEt
/-49	-OEt				-OEt
/-70	-(p-OEt)				-OEt
/-71	-(p-OEt)				-OEt
/-72	-OEt(a)				-OEt
/-73	-OEt(a)				-OEt
/-74	-OEtCH ₂ COOEt				-OEt
/-75	-OEtCH ₂ COOEt				-OEt

No.	X	Y	R ¹	R ²	R ³
/-76	-OEtCH ₂ COOEt(a)	-CO-	-OEt		-OEt
/-77	-OEtCH ₂ COOEt(a)				
/-78	-OEtCH ₂ COOEt				
/-79	-OEtCH ₂ COOEt				
/-80	-H		-OEtCH ₂ COOEt		-OEtCH ₂ COOEt
/-81			-OEt-CH=OEt		-OEt-CH=OEt

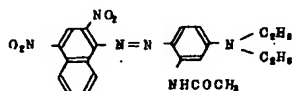
本発明で得られるモノアゾ染料は、種々の繊維の染色、樹脂の着色等に用いられるが、特にポリエステル系繊維及びセルロースエステル系繊維の染色に使用した場合に優れた染色性を与える。つまり、耐光堅牢度、耐昇華堅牢度、加工後の洗たく堅牢度の優れた赤色～青色色調の染色物を与える。従つて、本発明は工業的に優れた価値を有するものである。

次に本発明を実施例に従つて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

実施例1

98.5g硫酸300g中に10℃以下で亜硝酸ソーダ7gを加え、60～70℃に加熱して完全に溶解させた後、10～15℃に冷却した。このニトロンル硫酸液中に4-エージニトロ-1-ナフチルアミン2.5gを加え、10～15℃で5時間撹拌してジアゾ化を行つた。これを別に3-アセチルアミノ-N,N-ジエチルアニリン2.1gを氷酢酸50gに溶解し、更に水300

gを加えた溶液に、上記ジアゾ液を10℃以下で細流にして加え、同温度で10時間攪拌してカップリングを行つた。反応後析出した生成物を濾別し、水洗、乾燥して下記構造式の染料#2gを得た。



融点：210～213℃

本品を用いポリエステル繊維を染色（a.s. 0.5%）したところ耐光、堅牢度、耐昇華堅牢度及び樹脂加工後の洗たく堅牢度の良好な濃青色の染色物が得られた。

実施例2

98%硫酸150g中に10℃以下で亜硝酸ソーダ7gを加え、60～70℃に加熱して完全に溶解させた後、10～15℃に冷却した。このニトロシル硫酸液を、98%硫酸150g

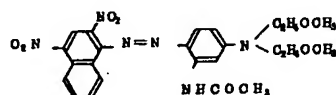
青色の染色物が得られた。

実施例3

98%硫酸150g中に10℃以下で亜硝酸ソーダ7gを加え、60～70℃に加熱して溶解させた後、10～15℃に冷却した。このニトロシル硫酸液に氷酢酸100gを加え、更に2,4-ジニトロ-1-ナフテルアミン23gを10～15℃で添加し、同温度で5時間攪拌してジアゾ化を行つた。これと別に2-メトキシ-5-アセチルアミノ-N-テトラヒドロフルフリルアニリン27gをメタノール300gに溶解し、更に水600gを加えた溶液に上記ジアゾ液を10℃以下で細流にして添加し、同温度で10時間攪拌してカップリングを行つた。反応後析出した生成物を濾別し、水洗、乾燥して、下記構造式の染料#6gを得た。

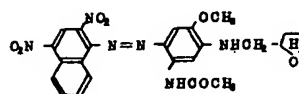
特開昭22-91031(6)

に2,4-ジニトロ-1-ナフテルアミン23gを加え溶解した液に10～15℃で添加し、同温度で5時間攪拌してジアゾ化を行つた。これを別に3-アセチルアミノ-N-メトキシエチル)アニリン27gを98%硫酸15gと水150g中に溶解し、更に水600gを加えた溶液に、上記ジアゾ液を10℃以下で加え、同温度で10時間攪拌してカップリングを行つた。反応後析出した生成物を濾別し、水洗、乾燥して、下記構造式の染料#8gを得た。



融点：116～120℃

本品を用い、ポリエステル繊維を染色（a.s. 0.5%）したところ耐光、堅牢度、耐昇華堅牢度及び樹脂加工後の洗たく堅牢度の良好な濃

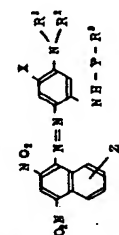


融点：146～150℃


本品を用いポリエステル繊維を染色（a.s. 0.5%）したところ耐光堅牢度、耐昇華堅牢度及び樹脂加工後の洗たく堅牢度の良好な濃青色の染色物が得られた。

実施例4






前記の実施例例に準じた操作方法により、次表-2に示すモノアゾ系染料を得た。これらの染料でポリエステル繊維を染色した場合の染布の色調を合わせて同表に示す。








11

No.	Z	X	Y	R'	R''	R'''	顏色
1-1	-H	-OCH ₃	-CO-		-H	-OH	青
1-2	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-3	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-4	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-5	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-6	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-7	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-8	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-9	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-10	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-11	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
1-12	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"

[illegible][illegible]

No.	Z	X	Y	R ¹	R ²	R ³	染色料
#-31	-H	-H	-CO-	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃ CO ₂	青
#-32	,	,	,	,	,	-CH ₃ Br	,
#-33	,	,	,	,	,		,
#-34	,	,	,	,	,		,
#-35	,	,	,	,	,		,
#-36	,	,	,	,	,		,
#-37	,	,	-COO-	,	,	-CH ₃	,
#-38	,	,	-CONH-	,	,	-CH ₃	,
#-39	,	,	,	,	,		,

No.	Z	X	Y	R ¹	R ²	R ³	染色料
#-40	-H	-H	-SO ₂ -	-CH ₃	-CH ₃		青
#-41	,	,	-CO-	,	,	-CH ₃	青
#-42	,	,	,	,	-CH ₃ COOCH ₃	,	紫
#-43	-CO	,	,	,	-CH ₃	,	青
#-44	-Br	,	,	,	,	,	,
#-45	-OH	,	,	,	,	,	,
#-46	-CH ₃	,	,	,	,	,	,
#-47	-(n-QR)	,	,	,	,	,	紫
#-48	-(n-QR)	,	,	,	,	,	,
#-49	-OCH ₃ (n)	,	,	,	,	,	紫
#-50	-OCH ₃ (n)	,	,	,	,	,	紫

No.	Z	X	Y	R ¹	R ²	R ³	染色料
#-51	-H	-H	-CO-	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃ CO ₂	紫
#-52	,	,	,	,	,	-CH ₃ Br	,
#-53	-OCH ₃	,	,	-CH ₃ COOCH ₃	,	-CH ₃ CO ₂	青
#-54	-F	,	,	-CH ₃ COOCH ₃	,	-CH ₃ CO ₂	紫
#-55	-OCH ₃	,	,	-CH ₃ COOCH ₃ (n)	,	-CH ₃ CO ₂	青
#-56	-H	,	,	-CH ₃ COOCH ₃ (n)	,	-CH ₃ CO ₂	紫
#-57	,	,	,	-CH ₃ COOCH ₃ CH ₃	,	-CH ₃ CO ₂	,
#-58	,	,	,	-CH ₃ COOCH ₃ CH ₃		-CH ₃ CO ₂	,
#-59	,	,	,	-CH ₃ COOCH ₃		-CH ₃ CO ₂	,
#-60	,	,	,	-CH ₃ COOCH ₃		-CH ₃ CO ₂	,
#-61	,	,	,	-CH ₃ COOCH ₃		-CH ₃ CO ₂	,

No.	Z	X	Y	R ¹	R ²	R ³	染色料
#-62	-H	-H	-CO-	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃ CO ₂	紫
#-63	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ -N ₂	,	-CH ₃ CO ₂	,
#-64	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	,
#-65	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	,
#-66	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	,
#-67	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	紫
#-68	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	,
#-69	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	青
#-70	,	,	,	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂ CONH ₂	-CH ₃ CO ₂	,

特許第2-91031、8)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.